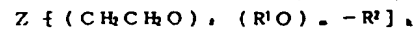


(54) ANTISTATIC POLYESTER COMPOSITION AND FIBER

- (11) 3-139556 (A) (43) 13.6.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-274937 (22) 24.10.1989
 (71) TEIJIN LTD(1) (72) MOTOYOSHI SUZUKI(2)
 (51) Int. Cl⁵. C08L67/02, C08K5/42, D01F1/09, D01F6/92// (C08L67/02, C08L71/02)

PURPOSE: To prepare a polyester compsn. giving a molding such as a fiber excellent in the persistence of antistatic properties by compounding an aromatic polyester with a water-insol. polyoxyethylene polyether and a nonreactive org. sulfonic acid salt.

CONSTITUTION: The title resin compsn., which enables a molding such as a fiber, film, or sheet having an excellent persistence of antistatic properties to be easily produced is prepd. by compounding: 100 pts.wt. arom. polyester (e.g. polyethylene terephthalate); 0.2-30 pts.wt. water-insol. polyoxyethylene polyester (e.g. a compd. of the formula [wherein Z is a residue of an org. compd. having 1-6 active hydrogen atoms; R¹ is 6C or higher (substd.) alkylene; R² is H, a 1-40C monovalent hydrocarbon group, a 2-40C monovalent hydroxyhydrocarbon group, or a 2-40C monovalent acryl group; (l) ≥ 70/k, and (m) is an integer of 1 or higher]); and 0.05-10 pts.wt. org. sulfonic acid salt (e.g. sodium stearylsulfonate) nonreactive with the polyester.

**(54) POLYESTER ELASTOMER COMPOSITION**

- (11) 3-139557 (A) (43) 13.6.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-277398 (22) 25.10.1989
 (71) DU PONT TORAY CO LTD (72) KAZUTERU AKIBA(2)
 (51) Int. Cl⁵. C08L67/02, C08K5/06// (C08L67/02, C08L71/02)

PURPOSE: To prepare the title compsn. exhibiting excellent sliding properties and having good mechanical properties by compounding a polyester elastomer with a specific poly(alkylene oxide) glycol monoalkyl ether.

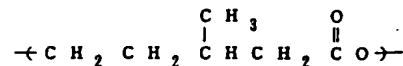
CONSTITUTION: A polyester elastomer compsn. which exhibits excellent sliding properties and having good mechanical properties is prepd. by compounding: 100 pts.wt. polyester elastomer which mainly comprises an arom. dicarboxylic acid and an ester-forming deriv. thereof, an aliph. diol and an ester-forming deriv. thereof, and a poly(alkylene oxide) glycol having a number average mol.wt. of 500-6000, and of which the poly(alkylene oxide) glycol accounts for 10-80wt.%, and 0.1-20 pts.wt. compd. of the formula (wherein R is alkyl; R' is 1-6C alkylene; and (n) is 1-1000).

**(54) CURABLE RESIN COMPOSITION**

- (11) 3-139558 (A) (43) 13.6.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-277904 (22) 25.10.1989
 (71) KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD (72) KAZUMASA HASHIMOTO(3)
 (51) Int. Cl⁵. C08L67/04, C08K5/56

PURPOSE: To prepare the title resin compsn. giving a cured product having excellent mechanical properties and resistance to weathering and heat as well as a sufficient elasticity by compounding a polyester polymer having specific repeating units in its main chain and a silanol condensation catalyst.

CONSTITUTION: A polyester polymer having at least one group contg. a silicon atom to which a hydroxyl or hydrolyzable group is directly attached, capable of crosslinking by forming a siloxane bond, and having repeating units of the formula in its main chain and a silanol condensation catalyst are compounded together to give a resin compsn. contg. a curable resin which, after being cured, exhibits excellent mechanical properties, resistance to weathering and heat, etc.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

#4

⑫ 公開特許公報(A)

平3-139557

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)6月13日

C 08 L 67/02
C 08 K 5/06
//C 08 L 67/02
71:02)

L P F
K J V

8933-4 J
7167-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ポリエステルエラストマ組成物

⑯ 特 願 平1-277398

⑰ 出 願 平1(1989)10月25日

⑱ 発 明 者 秋 葉 和 輝 愛知県名古屋市中区大津町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内
⑱ 発 明 者 石 井 博 光 愛知県名古屋市中区大津町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内
⑱ 発 明 者 山 本 善 行 愛知県名古屋市中区大津町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内
⑲ 出 願 人 東レ・デュボン株式会社 東京都中央区日本橋本町1丁目5番6号
⑳ 代 理 人 弁理士 佐藤 公博

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエステルエラストマ組成物

2. 特許請求の範囲

(a) 芳香族ジカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体、(b) 脂肪族ジオールおよびそのエステル形成性誘導体および、(c) 数平均分子量500~6000のポリ(アルキレンオキシド)グリコールの三者を主たる構成成分とし、(c)成分が全共重合体中10~80重量%をしめるポリエステルエラストマ100重量部に対し、下記一般式(I)で表わされる化合物を0.1~20重量部を含有してなるポリエステルエラストマ組成物。



(上記(I)式において、Rはアルキル基、R'は炭素数1~8のアルキレン基を、nは1~100の整数を示す。)

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は弾動性及び機械的性質が優れたポリエステルエラストマ組成物に関する。

<従来の技術>

主としてポリブチレンテレフタレートとハードセグメントとしポリ(アルキレンオキシド)グリコールをソフトセグメントとするポリエーテルエステルブロック共重合体はゴム状弾性を有するポリエステルエラストマとして、電気・電子部品、自動車部品、繊維、フィルムなどに用途を拡大しつつある。一方、工業用用途、特にギア、カム、ローラなどの機械機構部品においては、弾動性が不十分でエラストマの使用が制限されている。

従来、ポリエステルエラストマに弾動性を付与する方法としては、弾動性改良材を添加する方法が知られている。特に特開昭61-195154号にはシリコンオイルを、また特開昭58-129048号には無機微粉末を弾動性改良材として添加することが提案されている。

<発明が解決しようとする課題>

前記、特開昭61-195154号においては

シリコンオイルを大量に添加すると、ポリエステルエラストマとシリコンの相溶性が悪いため成形品の表面が層状剥離を起こし、したがって添加量を多くできないため弾動性も満足のものではなかった。また、特開58-129048号に示されるタルク等の無機微粉末を添加する方法では、ポリエステルエラストマの機械的性質を損なうため満足し得ない状況である。

よって本発明の目的は、破断応力や破断伸びに代表される機械的性質に優れ、しかも成形品の外観に優れた弾動性の良いポリエステルエラストマ組成物を提供することである。

〈課題を解決するための手段〉

本発明者らは、ポリエステルエラストマの弾動性における問題点を解決すべく鋭意検討した結果、(I)式に示す化合物を使用することによって、機械的性質及び弾動性が著しく改善されることを見だし本発明に到達した。

すなわち本発明は、(a)芳香族ジカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体、(b)脂肪族

ジオールおよびそのエステル形成性誘導体および、(c)数平均分子量500~3000のポリ(アルキレンオキシド)グリコールの三を主たる構成成分とし、(c)成分が全共重合体中10~80重量%をしめるポリエステルエラストマ100重量部に対し、下記一般式(I)で表わされる化合物を0.1~20重量部を含有してなるポリエステルエラストマ組成物を提供するものである。



(上記(I)式において、Rはアルキル基、R'は炭素数1~8のアルキレン基を、nは1~100の整数を示す。)

本発明で使用するポリエステルエラストマとは、

(a)芳香族ジカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体、(b)脂肪族ジオールおよびそのエステル形成性誘導体および、(c)数平均分子量が500~3000のポリ(アルキレンオキシド)グリコールを主たる構成成分とし、(c)成分が全共重合体中15~75重量%をしめるポリエーテルエステルブロック共重合体である。このポリ

エーテルエステルブロック共重合体のうち短鎖エステルハードセグメントを構成するポリエステルは、好ましくは(a)テレフタル酸および/またはジメチルテレフタレート、(b)1,4-ブタンジオールから誘導されるポリブチレンテレフタレートであるが、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン-2,8-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、5-スルホイソフタル酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ダイマ酸など、およびこれらのエステル形成性誘導体、のようなテレフタル酸以外のジカルボン酸成分、また分子量300以下のジオール、たとえばエチレングリコール、トリメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、デカメチレングリコールなどの脂肪族ジオール、およびこれらのエステル形成性誘導体、1,1-シクロヘキサジメタノール、

1,4-シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノールなどの脂環式ジオール、およびこれらのエステル形成性誘導体、キシリレングリコール、ビス(p-ヒドロキシ)ジフェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(2-ヒドロキシ)フェニル]スルホン、1,1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]シクロヘキサンなど、およびこれらのエステル形成性誘導体、のような1,4-ブタンジオール以外のジオール成分が酸成分の30モル%以内の範囲で共重合されたポリエステルエラストマも使用可能である。

前記本発明のポリエステルエラストマであるポリエーテルエステルブロック共重合体のうちソフトセグメントを構成する(c)成分のポリ(アルキレンオキシド)グリコールとしてはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ヘキサメチレンオキシド)グリコール、エチレン

オキシドとプロピレンオキシドの共重合体、ポリ(プロピレンオキシド)グリコールのエチレンオキシド付加重合体、エチレンオキシドとテトラヒドロフランの共重合体などが挙げられる。これらの中で成形体としての機械的強度、成形加工性から特にポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリ(プロピレンオキシド)グリコールのエチレンオキシド付加重合体が優れている。(C)成分のポリ(アルキレンオキシド)グリコールの数平均分子量は、その化学構造やポリエステルハードセグメントの種類や共重合比によっても最悪範囲が異なるが、500~6000、より好ましくは650~4000である。数平均分子量が小さすぎると耐熱性や成形加工性が劣り、逆に大きすぎると重合時ポリマが粗大な相分離により乳濁し、透明性のないものしか与えないので好ましくない。また(C)成分のポリ(アルキレンオキシド)グリコールの共重合量は前記した理由により、10~80重量%、好ましくは15~75重量%の範囲に含まれていることが必要である。特に1

は炭素数1~8のアルキレン基を意味し、好ましい具体例としてはエチレン、プロピレンが挙げられる。炭素数8以上のアルキレン基では、Rの場合と同様にポリエステルエラストマとの相溶性が悪く成形品が層状剥離状態となるため好ましくない。nは1~100の整数を示す。nが100以上の場合も、ポリエステルエラストマとの相溶性が悪くなり、成形品が層状剥離状態となるため好ましくない。))

上記一般式(I)で表わされる化合物の添加量はポリエステルエラストマ100重量部に対し、0.1~20重量部、好ましくは0.2~10重量部であり、0.1重量部以下では増粘性が充分でなく、10重量部以上ではポリエステルエラストマの機械的性質が損なわれるため好ましくない。

本発明組成物の耐熱性、特に熱変色性は安定剤の添加により向上する。これらの安定剤としては、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸誘導体、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、ジフェニルホスホン酸、ポリホスホネート、ジアルキルベン

0重量%以下では柔軟性やゴム状弾性が不足し、80重量%以上では、結晶性が低く成形性が悪くなり使用することができない。

前記各成分からなる本発明のポリエステルエラストマは公知の方法で製造することができる。またポリエステルエラストマの製造過程で多官能カルボン酸成分、ポリオキシ酸成分、多官能ヒドロキシ成分などを各々3モル%以下の範囲で共重合させることができる。これらは重合時間の短縮や、押出成形等に必要の高粘度ポリマを得るために有用に作用する。

本発明で使用する下記一般式(I)で表される化合物において、



(Rは炭素数1~50のアルキル基を表わし、好ましくは炭素数6~30のアルキル基であり、特に好ましい具体例としてはドデシル基、ステアリル基が挙げられる。炭素数50以上のアルキル基はポリエステルエラストマとの相溶性が悪く、成形品が層状剥離状態となり好ましくない。またR

タエリスリトールジホスファイト、ジアルキルビスフェノールAジホスファイトなどのリン化合物、ヒンダードフェノール化合物、チオエーテル系、ジチオ酸塩系、メルカプトベンズイミダゾール系、チオカルバニリド系、チオジプロピオン酸エステルなどのイオウを含む化合物、スズマレート、ジブチルスズモノオキシドなどのスズ系化合物を用いることができる。

これらの安定剤の添加量は、ポリエステルエラストマ100重量部に対し0.01~2重量部であることが好ましい。

また本発明組成物の成形性向上のため、ステアリン酸塩(カルシウム、バリウム、アルミニウム)、シリコーンオイル、モンタン酸ワックス(エステル、ハーフエステル、塩)、ステアリン酸エステル、エチレンビスステアリルアミドなどの滑剤を添加することができる。これらの添加量は通常ポリエステルエラストマ100重量部に対し、0.05~5.0重量部の範囲が好ましい。

その他本発明組成物に対し、染料、顔料、無機

補強材、可塑剤、ヒンダードアミン系光安定剤、紫外線吸収剤、発泡剤、エポキシ化合物やイソシアネート化合物などの増粘剤など公知の添加剤を加えることができる。

本発明組成物は通常公知の方法で製造される。たとえば、ポリエステルエラストマ、上記一般式(1)で表わされる化合物、及びその他の必要な添加剤をエクストルーダあるいはニーダー中で熔融混合する方法、あるいは粒子状物同士を均一に機械的に混合した後、直接射出成形機で混合と同時に成形する方法などが挙げられる。またこの際の添加順序も任意でよい。

本発明組成物は引抜き、射出成形、押出成形、圧縮成形などにより成形品とされるが、これらの成形品は弾動性および機械的性質に優れているほか、表面外観良好であるので機械部品、自動車部品として有用である。

＜実施例＞

以下に実施例により本発明の効果を説明する。なお実施例中の%及び部はすべて重量基準である。

表 1

	ポリ(テトラメチレン オキシド)グリコール 共重合量(wt%)	相 対 粘 度
A-1	20	1.61
A-2	40	2.02

実施例 1～8

参考例で得られたポリエステルエラストマ A-2 に、(I)式で表される化合物の(A)、(B)、(C)および(D)を表2に示す割合でV-ブレンダーで混合し、45mmφのスクリュウを有する二軸押出機を用いて250℃で熔融混練しベレット化した。このベレットを100℃で5時間真空乾燥後、250℃の成形温度、60℃の金型温度で、3mm厚みのスラスト摩耗試験片とJIS 2号引張ダンベル試験片を射出成形した。

また相対粘度とは、 α -クロロフェノールを溶媒とし0.5%のポリマ溶液を25℃で測定した値である。

参考例

ポリエステルエラストマの重合

テレフタル酸 45.3部、数平均分子量1400のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール 20.0部および1,4-ブタンジオール 48.0部をチタンテトラブトキシド 0.01部と共にヘリカルリボン攪拌翼を備えた反応容器に仕込み、180～225℃に3時間加熱してエステル化反応をおこなった。次いで245℃に昇温し、50分をかけて系内の圧力を0.2mmHgの減圧とし、その条件下で2時間35分重合せしめた。得られたポリマを水中にスタンド状で吐出し、キャティングを行なってベレットとした。このポリマをA-1とする。同様に重合を行なって、表1に示す組成のA-2を調製した。

ASTM D-838に従って引張物性テストを、また1cm²のS45Cの鉄を相手材とし、スラスト摩耗試験機を用いて1.0kgの荷重下1hr滑动させて摩耗した量を評価した。また、成形品の表面における層状剥離の有無も観察し、結果を表2に示した。

使用した化合物(A)、(B)、(C)、(D)一般式 $RO(R'O)_nOH$ において、

(A)は

Rがステアリル基、R'がエチレン基、n=7の化合物。

(B)は

Rがステアリル基、R'がエチレン基、n=20の化合物。

(C)は

Rがステアリル基、R'がプロピレン基、n=10の化合物

(D)は

Rがドデシル基、R'がプロピレン基、n=10

の化合物
である。

比較例 1～3

(I) 式で表される化合物を添加していない参考例 A-2 のポリマ、および A-2 のポリマに公知の無機微粉末であるタルクあるいは 100 センチストークスの粘度を持つポリジメチルシロキサン系のシコーンオイルを実施例 1～8 と同様の方法で溶融混練して得られたポリマ配合物を、実施例と同様に厚膜試験片及び引っ張り試験片を射出成形した。それらの試験片について実施例と同様に評価した。

実施例及び比較例の引っ張り物性、スラスト厚膜試験の厚膜量、成形品の層状剥離の有無を表 2 に示す。

表 2

	潤滑性 改良剤	添加量 (部)	引張物性		厚膜量 ng/cm ² ・hr	成形品の 層状剥離
			引張強度 (MPa)	破断伸び (%)		
実施例						
1	(A)	1	34	500	0.9	無
2	"	5	31	540	0.3	"
3	(B)	1	34	510	0.7	"
4	"	5	31	550	0.2	"
5	(C)	1	34	510	0.7	"
6	"	5	31	550	0.2	"
7	(D)	1	34	520	0.6	"
8	"	5	31	580	0.2	"
比較例						
1	なし	—	35	520	7.1	"
2	タルク	1	28	430	5.1	"
3	シリコーンオイル	1	27	410	0.2	有

表 2 の結果から、本発明組成物が少割合の (I) 式で表される化合物の添加で著しい潤滑性の向上がみられ、しかも機械的性質のバランスが優れていることが明白である。

実施例 9、比較例 4

参考例で得られたポリエステルエラストマ A-

1 および A-1 に、実施例 1 で使用した潤滑性改良剤 (A) 1 部を実施例 1 と同様の方法で配合し、厚膜量の評価と引張試験を行なった。結果を表 3 に示す。

表 3

	潤滑性 改良剤	添加量 (部)	引張物性		厚膜量 ng/cm ² ・h	成形品の 層状剥離
			引張強度 (MPa)	破断伸び (%)		
実施例 9	(A)	1	400	340	0.1	無
比較例 4	なし	—	410	350	3.8	有

表 3 より A-2 のポリエステルエラストマより硬度の高い A-1 のポリエステルエラストマにおいてもポリ (エチレンオキシド) グリコールモノステアリルエーテルを配合することによって十分な潤滑性が得られており、ソフトセグメントのポリ (アルキレンオキシド) グリコールの共重合量

によらず当該ポリエステルエラストマの潤滑性が大幅に改良されることが明白である。

<発明の効果>

本発明はポリエステルエラストマに特定のポリ (アルキレンオキシド) グリコールモノアルキルエーテルを配合することにより優れた潤滑性を示し、良好な機械的性質を持つポリエステルエラストマを提供することにより、これにより潤滑性の要求される工業用用途を中心にますますポリエステルエラストマが拡大されることが予想される。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載。
【部門区分】第3部門第3区分
【発行日】平成9年(1997)5月13日

【公開番号】特開平3-139557
【公開日】平成3年(1991)6月13日
【年通号数】公開特許公報3-1396
【出願番号】特願平1-277398
【国際特許分類第6版】

C08L 67/02 LPF
C08K 5/06 KJV
//(C08L 67/02
71:02)

【F I】

C08L 67/02 LPF 8933-4J
C08K 5/06 KJV 9167-4J

手続補正書(四角)

平成 8. 7. - 8
年 月 日

特許庁長官 呈



1. 事件の表示 平成1年特許願第277398号

2. 発明の名称 ポリエステルエラストマ組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住 所 東京都中央区日本橋本町1丁目5番8号
名 称 東レ・デュポン株式会社
代表取締役社長 吉 田 孝

4. 代 理 人

住 所 千葉県浦安市美浜1丁目8番1号
東レ株式会社知的財産部内
氏 名 (09726) 伊藤士 香 川 幹 雄

5. 補正命令の日付 日 月 年

6. 補正により増加する請求項の数 0

7. 補正の対象

明細書中「特許請求の範囲」および「発明の詳細な説明」の各欄

7. 補正の内容

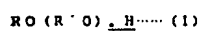
- (1) 明細書の「特許請求の範囲」を別紙のとおり補正する。
- (2) 明細書の第2頁11行目の「ローラ」を「ローラー」と補正する。
- (3) 明細書の第4頁7行目の「を含有してなる」を「含有せしめてなる」と補正する。
- (4) 明細書の第4頁9行目の「RO (R' O) . OH」を「RO (R' O) . H」と補正する。
- (5) 明細書の第5頁19行目の「15~75重量%」を「10~80重量%」と補正する。
- (6) 明細書の第8頁1行目の「重量%以下では」を「重量%未満では」と補正する。
- (7) 明細書の第8頁2行目の「80重量%以上では、」を「80重量%を超え」と補正する。
- (8) 明細書の第8頁14行目の「RO (R' O) . OH」を「RO (R' O) . H」と補正する。
- (9) 明細書の第9頁13行目の「0.1重量%以下では」を「0.1重量%未満では」と補正する。
- (10) 明細書の第9頁14行目の「10重量%以上では、」を「20重量%を超え」と補正する。

ガ 式
新 登

特許請求の範囲

(a) 芳香族ジカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体、(b) 脂肪族ジカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体および、(c) 数平均分子重900～6000のポリ(アルキレンオキド)グリコールの二種を主たる構成成分とし、

前記(c)成分が全質量百分中10～80重量%を占めるポリエステルエラストマ100重量部に対し、下記一般式(I)で表わされる化合物を0.1～20重量部含有せしめてなるポリエステルエラストマ組成物。



(上記(I)式において、Rはアルキル基、R'は炭素数1～6のアルキレン基を、nは1～100の整数を示す。)

Request Form for Translation

Translation Branch
The world of foreign prior art to you.

Translations

U. S. Serial No. : 09/869425

Requester's Name: U.K. RAJGURU

Phone No. : 703-308-3224

Fax No. : 703-306-3429

Office Location: CP 3, 4D19

Art Unit/Org. : 1711

Group Director: J. Stone

PTO 2002-2354

S.T.I.C. Translations Branch

Is this for Board of Patent Appeals? No

Date of Request: Apr 04, 2002

Date Needed By: May 04, 2002

(Please do not write ASAP-indicate a specific date!)

Phone: 308-0881
Fax: 308-0989
Location: Crystal Plaza 3/4
Room 2C01

SPE Signature Required for RUSH: _____

Document Identification (Select One):

** (Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form) **

1. ☒ Patent Document No. 3-139557
Language Japanese
Country Code JP
Publication Date 6-13-91
No. of Pages _____ (filled by STIC)

2. _____ Article Author _____
Language _____
Country _____

3. ☒ Other Type of Document _____
Country _____
Language _____

Document Delivery (Select Preference):

_____ Delivery to nearest EIC/Office Date: 4-19-02 (STIC Only)
_____ Call for Pick-up Date: _____ (STIC Only)
_____ Fax Back Date: _____ (STIC Only)

To assist us in providing the most cost effective service, please answer these questions:

Will you accept an English Language Equivalent?

No (Yes/No)

Will you accept an English abstract?

No (Yes/No)

Would you like a consultation with a translator to review the document prior to having a complete written translation?

No (Yes/No)

STIC USE ONLY

Copv/Search

Processor: LM / MC
Date assigned: 4/5 7-5
Date filled: 4/5 4-5
Equivalent found: NO (Yes/No)

Doc. No.: _____
Country: _____

Remarks: _____

Translation

Date logged in: 4-8-02
PTO estimated words: 3542
Number of pages: 15
In-House Translation Available: _____
In-House: _____ Contractor: _____
Translator: _____ Name: F. X.
Assigned: _____ Priority: 4
Returned: _____ Sent: 4-10-02
Returned: 4-16-02

PTO 02-2354

CY=JP DATE=19910613 KIND=A
PN=03-139557

POLYESTER ELASTOMER COMPOSITION
[Poriesuteru Erasutoma Soseibutsu]

Kazuteru Akiba, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D.C. April 2002

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(10):	JP
DOCUMENT NUMBER	(11):	03139557
DOCUMENT KIND	(12):	A
PUBLICATION DATE	(43):	19910613
PUBLICATION DATE	(45):	
APPLICATION NUMBER	(21):	01277398
APPLICATION DATE	(22):	19891025
ADDITION TO	(61):	
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51):	C08L 67/02; C08K 5/06; //(C08L 67/02; 71:02)
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):	
PRIORITY COUNTRY	(33):	
PRIORITY NUMBER	(31):	
PRIORITY DATE	(32):	
INVENTOR	(72):	AKIBA, KAZUTERU; ISHII, HIROMITSU; YAMAMOTO, YOSHIYUKI
APPLICANT	(71):	TORAY DUPONT CO., LTD.
TITLE	(54):	POLYESTER ELASTOMER COMPOSITION
FOREIGN TITLE	[54A]:	PORIESUTERU ERASUTOMA SOSEIBUTSU

Specifications

1. Title of the Invention

Polyester Elastomer Composition

2. Claims

A polyester elastomer composition comprised by containing 0.1 to 20 parts by weight of a compound represented by the following general formula (I) per 100 parts by weight of a polyester elastomer which is composed mainly of (a) an aromatic dicarboxylic acid and its ester-formable derivatives, (b) an aliphatic diol or its ester-formable derivatives and (c) a poly(alkylene oxide) glycol with a number average molecular weight of 500 to 6,000; the constituent (c) comprises 10 to 80 wt.% of the total copolymer.



(Where **R** in the above-mentioned Formula (I) denotes an alkyl group, **R'** denotes an alkyl group with 1 to 6 carbons, and **n** denotes an integer from 1 to 100.)

3. Detailed Specifications

(Field of Industrial Utilization)

The present invention pertains to a polyester elastomer composition with excellent sliding properties and mechanical properties.

(Prior Art)

Polyether ester block copolymers whose hard segment is mainly polybutylene terephthalate and soft segment is mainly a poly(alkylene

oxide) glycol are polyester elastomers having rubbery elasticity. Their applications are growing as electrical and electronic components, automobile parts, fibers, films, etc. On the other hand, their sliding properties are insufficient, so their usage as elastomers is restricted to industrial applications, and in particular, machine parts, such as gears cams and rollers.

A method in which a material for improving the sliding properties was added has been known in the past as a method for imparting polyester elastomers with sliding properties. In particular, the addition of silicone oil and inorganic fine powders was proposed in Tokkai Nos. 61-195154 and 58-129046, respectively, as materials for improving sliding properties.

(Problems Which the Invention Intends to Solve)

If a large amount of silicone oil was added, as mentioned above in Tokkai No. 61-195154, the compatibility between the polyester elastomer and silicone was poor, which caused delamination on the surface of the molded product. Therefore, the sliding properties were not satisfactory since a large amount of silicone oil could not be added. Moreover, in the method shown in Tokkai No. 58-129046 in which an inorganic fine powder, such as talc, is added, the mechanical properties of the polyester elastomer were compromised. As a result these are unsatisfactory situations.

Therefore, the object of the present invention is to obtain a polyester elastomer composition with excellent mechanical properties

represented by fracture stress and elongation at break, and moreover, good sliding properties and excellent appearance for molding products.
(Means Used to Solve the Problems)

As a result of intensive investigations in order to solve the sliding property problems of polyester elastomers, the inventors of the present invention discovered that the mechanical properties and sliding properties could be improved remarkably by using the compound shown in Formula (I), which led them to the present invention.

That is, a polyester elastomer composition comprised by containing 0.1 to 20 parts by weight of a compound represented by the following general formula (I) per 100 parts by weight of a polyester elastomer which is composed mainly of (a) an aromatic dicarboxylic acid and its ester-formable derivatives, (b) an aliphatic diol or its ester-formable derivatives and (c) a poly(alkylene oxide) glycol with a number average molecular weight of 500 to 6,000; the constituent (c) comprises 10 to 80 wt.% of the total copolymer.



(Where **R** in the above-mentioned Formula (I) denotes an alkyl group, **R'** denotes an alkyl group with 1 to 6 carbons, and **n** denotes an integer from 1 to 100.)

is obtained in the present invention.

The polyester elastomer used in the present invention is a polyether ester block copolymer composed mainly of (a) an aromatic dicarboxylic acid or its ester-formable derivatives, (b) and aliphatic

diol or its ester-formable derivatives and (c) a poly(alkylene oxide) glycol with a number average molecular weight of 500 to 3,000 as the main constituents, and the constituent (c) comprises 15 to 75 wt.% of the total copolymer. The polyester composing a short chain ester hard segment in this polyether elastomer block copolymer is preferably a polybutylene terephthalate derived from (a) terephthalic acid and/or dimethyl terephthalate and (b) 1,4-butane diol. However, a polyester elastomer can be used wherein a diol constituent besides 1,4-butane diol, such as a diol with a molecular weight of 300 or less like an aliphatic diol, such as ethylene glycol, trimethylene glycol, pentamethylene glycol, hexamethylene glycol, neopentyl glycol and decamethylene glycol, and their ester-formable derivatives; an alicyclic diol, such as 1,1-cyclohexane dimethanol, 1,4-cyclohexane dimethanol and tricyclodecane dimethanol, and their ester-formable derivatives; xylilene glycol, bis(p-hydroxy)diphenyl, bis(p-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]propane, bis[4(2-hydroxy)phenyl]sulfone, 1,1-bis[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]cyclohexane, and the like and their ester-formable derivatives, is copolymerized in a range less than 30 mol % of an acid constituent besides terephthalic acid, such as a dicarboxylic acid constituent like isophthalic acid, phthalic acid, naphthalene-2,6-dicarboxylic acid, naphthalene-2,7-dicarboxylic acid, diphenyl-4,4'-dicarboxylic acid, diphenoxyethane dicarboxylic acid, 5-sulfoisophthalic acid, 1,4-cyclohexane dicarboxylic acid, succinic

acid, oxalic acid, adipic acid, sebacic acid, dodecanoic acid, dimeric acid, and the like, and their ester-formable derivatives.

Polyethylene glycol, polypropylene glycol, poly(tetramethylene oxide) glycol, poly(hexamethylene oxide) glycol, ethylene oxide and propylene oxide copolymers, poly(propylene oxide)glycol ethylene oxide addition polymers, ethylene oxide and tetrahydrofuran copolymers, and the like are cited for the poly(alkylene oxide)glycol of the constituent (c) constituting the soft segment of the polyether ester block copolymer, which is the aforesaid polyester elastomer of the present invention. Of these, the poly(tetramethylene oxide) glycol and poly(propylene oxide glycol ethylene oxide addition polymer is especially outstanding in mechanical strength and molding workability for compacts. The optimum range of the number average molecular weight of the poly(alkylene oxide) glycol of the constituent (C) differs depending on the optical structure, type of the polyester hard segment, and the copolymerization ratio, but it is 500 to 6,000, and preferably, 650 to 4,000. If the number average molecular weight is too low, the heat resistance and molding workability worsen, and conversely, if it is too large, the polymer emulsifies due to the rough phase separation during polymerization and there is only transparency, which is not preferred. Moreover, it is necessary that the amount of copolymerization of the poly(alkylene oxide) glycol of the constituent (C) be included in a range of 10 to 18 wt.%, and preferably, 15 to 75 wt.% due to the aforesaid reasons. In

particular, if it is 10 wt.% or less, the softness and rubbery elasticity are unsatisfactory, and if it is 80 wt.% or higher, the crystallinity is low and the moldability is poor and it cannot be used.

The polyester elastomer of the present invention comprising the aforesaid respective constituents can be manufactured in a well-known method. Moreover, a polyfunctional carboxylic acid constituent, polyoxy acid constituent, polyfunctional hydroxy constituent, and the like can be copolymerized in a range of 3 mol % or less in the polyester elastomer manufacturing process. These constituents usefully act in order to curtail the polymerization time, obtain a highly viscous polymer required for extrusion molding, etc.

In the compound represented by the following general formula (I) used in the present invention,



(R represents an alkyl group with 1 to 50 carbons, preferably, an alkyl group with 6 to 30 carbons. A dodecyl group and stearyl group are cited as especially preferred specific examples. An alkyl group with at least 50 carbons is not preferable because the compatibility of the polyester elastomer is poor and the molded product is in a delaminated state. In addition, R' is an alkylene group with 1 to 6 carbons. Ethylene and propylene are cited as preferred specific examples. If it is an alkylene group with 6 or more carbons, its compatibility with the polyester elastomer is poor and the molded

product becomes delaminated, which are not preferable as in the case of the R. n denotes an integer from 1 to 10. When n is higher than 100, the compatibility with the polyester elastomer is also poor and the molded product becomes delaminated; hence, this is not preferable.

The amount of the compound represented by the following formula (I) added is 0.1 to 20 parts by weight, and preferably, 0.2 to 10 parts by weight per 100 parts by weight of the polyester elastomer. If it is less than 0.1 parts by weight, the sliding properties are not sufficient, and if it is more than 10 parts by weight, the mechanical properties of the polyester elastomer are compromised, and are not preferred amounts.

The heat resistance, and in particular, the heat discoloration of the composition of the present invention are improved by the addition of a stabilizer. Phosphorus compounds, such as phenyl phosphinic acid, phosphorous acid, hypophosphorous acid derivatives, phenyl phosphonic acid, phenyl phosphinic acid, diphenyl phosphonic acid, polyphosphonate, dialkylpentaerythritol diphosphite, and dialkylbisphenol A diphosphite; compounds containing sulfur, such as hindered phenol compounds, thioethers, dithio acid salts, mercaptobenzimidazoles, thiocarbanilides and thiodipropionic acid esters; and tin-based compounds, such as tin maleate and dibutyl tin monoxide, can be used for these stabilizers.

The amount of these stabilizers added is preferably 0.01 to 2 parts by weight per 100 parts by weight polyester elastomer.

In addition, a lubricant, such as a stearic acid salt (calcium, barium or aluminum), silicone oil, montan wax (ester, half-ester or salt), stearic acid esters, and ethylene bisstearylamide, can be added to improve the moldability of the composition of the present invention. The amount added is normally 0.05 to 5.0 parts by weight per 100 parts by weight of the polyester elastomer.

Well-known additives, such as dyes, pigments, inorganic reinforcing materials, plasticizers, hindered amine-based photostabilizers, ultraviolet ray absorbers, foaming agents, and thickeners like epoxy compounds and isocyanate compounds, can be added to the composition of the present invention.

The composition of the present invention normally is manufactured in a well-known method. A method in which the compound represented by the above-mentioned general formula (I) and the other required additives are melted and mixed in an extruder or kneader, a method in which particulate matter are homogeneously mixed together mechanically and molded in an injection molding machine simultaneously or immediately after being mixed, among other methods are cited as examples. Moreover, the order of addition at this time is also optional.

The composition of the present invention is then made into molded products by injection molding, extrusion molding, compression molding, etc. Besides these molded products being excellent in sliding properties and mechanical properties, the outer appearance is also

satisfactory; hence, they are useful as machine parts and automobile parts.

(Practical Examples)

The advantages of the present invention will be explained below through the practical examples. Moreover, % and part(s) in the practical examples are both weight standards. Moreover, the relative viscosity is a value obtained by making o-chlorophenol the solvent and measuring a 0.5% polymer solution at 25°C.

Reference Example

Polymerization of polyester elastomer

45.3 parts of terephthalic acid, 20.0 parts of a poly(tetramethylene oxide) glycol with a number average molecular weight of 140, and 49.0 parts of 1,4-butane diol were charged into a reaction vessel equipped with a helical ribbon stirrer along with 0.01 parts of titanium tetrabutoxide, heated for 3 hours to 190 to 225°C, and an esterification reaction was performed. The temperature was raised to 245°C next, stirred for 50 minutes, the pressure inside the system was a reduced pressure of 0.2 mmHg, and polymerization was done for 2 hours and 35 minutes under such conditions. The obtained polymer was discharged into water in the shape of strands which were cut into pellets. This polymer is called A-1. The composition A-2 shown in Table 1 was manufactured by performing polymerization in the same way.

Table 1

	Poly(tetramethylene oxide) glycol copolymerization quantity (wt. %)	Relative viscosity
A-1	20	1.61
A-2	40	2.02

Practical Examples 1 to 8

Compounds (A), (B), (C) and (D) represented by the Formula (I) were mixed with the polyester elastomer A-2 obtained in the reference example in a V blender at the ratios shown in Table 2, melted and kneaded at 250°C by using a biaxial extruder having a 45 mm ϕ screw, and pelletized. These pellets were vacuum dried for 5 hours at 100°C, after which a 3 mm thick test piece for a thrust and wear test and a test piece for a JIS 2 tensile dumbbell test were injection molded at a molding temperature of 250°C and mold temperature of 60°C.

In a tensile mechanical property test according to ASTM D-638, the amount of wear of the test pieces was evaluated by sliding them against a 1 cm² S45C iron counter material for 1 hour under a load of 10 kg using a thrust and wear test machine. Moreover, the presence of delamination on the surface of the molded product was observed and the results were shown in Table 2.

In the compounds (A), (B), (C) and (D) being used and general formula $RO(R'O)_nOH$, (A) is a compound where **R** is a stearyl group, **R'** is an ethylene group and $n=7$; (B) is a compound where **R** is a stearyl group, **R'** is an ethylene group and $n=20$; (C) is a compound where **R** is

a stearyl group, R' is a propylene group and n=10; and (D) is a compound where R is a dodecyl group, R' is a propylene group and n=10.

Comparative Examples 1 to 3

A test piece for wear and a tensile test piece were injection molded from polymer blends obtained by melting and kneading talc, a well-known inorganic powder, and polydimethylsiloxane-based silicone oil having a viscosity of 100 centipoise with the polymer A-2 of the reference example without any of the compound represented by Formula (I) and the polymer A-2 in the same way as in Practical Examples 1 to 8. These test pieces were evaluated as in the practical examples.

The tensile mechanical properties, the amount of wear in the thrust and wear test, and the presence of delamination of the molded products of the practical examples and comparative examples are shown in Table 2.

Table 2

	Sliding property improver	Amount added (parts)	Tensile mechanical properties		Amount of wear (mg/cm ² -hr.)	Delamination of molded product Yes or No
			Tensile strength (mPa)	Elongation at break (%)		
Practical Example						
1	(A)	1	34	500	0.9	No
2	"	5	31	540	0.3	"
3	(B)	1	34	510	0.7	"
4	"	5	31	550	0.2	"
5	(C)	1	34	510	0.7	"
6	"	5	31	550	0.2	"
7	(D)	1	34	520	0.6	"
8	"	5	31	560	0.2	"
Comparative Example						
1	N/A	-	35	520	7.1	"
2	Talc	1	28	430	5.1	"
3	Silicone oil	1	27	410	0.2	Yes

As seen from the results in Table 2, a remarkable improvement in the sliding properties from the addition of the compounds represented by the Formula (I) at small ratios of the

composition of the present invention is observed, and moreover, it is evident that the balance between the mechanical properties is outstanding.

Practical Example 9, Comparative Example 4

One (1) part of the sliding property improver (A) used in Practical Example 1 was compounded with the polyester elastomers A-1 and A-1 obtained in the reference example in the same method as in Practical Example 1, and an evaluation on the amount of wear and the tensile test was performed. The results are shown in Table 3.

Table 3

	Sliding property improver (parts)	Amount added (parts)	Tensile mechanical properties		Amount of wear (mg/cm ² -hr.)	Delamination of molded product Yes or No
			Tensile strength (mPa)	Elongation at break (%)		
Practical Example 9	(A)	1	400	340	0.1	No
Comparative Example 4	N/A	-	410	350	3.8	Yes

As seen from Table 3, by blending poly(ethylene oxide) glycol monostearyl ether with the polyester elastomer A-1 having a higher hardness than the polyester elastomer A-2, it is evident that sufficient sliding properties are obtained, and the sliding properties of the concerned polyester elastomer are improved drastically regardless of the amount of the poly(alkylene oxide) glycol in the soft segment that copolymerized.

(Advantages of the Invention)

The present invention exhibits excellent sliding properties by blending a specific poly(alkylene oxide) glycol monoalkyl ether with a polyester elastomer, and a polyester elastomer having satisfactory mechanical properties is obtained. Thus, it can be anticipated that polyester elastomers will increasingly expand in industrial applications requiring sliding properties.